

## Zerovalent Iron에 의해 유도되는 제초제 Dicamba의 산화적 분해

이경환 · 김태화 · 김장억\*

경북대학교 농업생명과학대학 응용생물화학부  
(2008년 3월 12일 접수, 2008년 3월 27일 수리)

### Oxidative Degradation of the Herbicide Dicamba Induced by Zerovalent Iron

Kyung-Hwan Lee, Tae-Hwa Kim, and Jang-Eok Kim\* (Division of Applied Biology and Chemistry, College of Agricultural and Life Sciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea)

**ABSTRACT:** Dicamba (3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid) is used to control for pre and post-emergence of annual and perennial broad-leaf weeds. It is very soluble in water and highly mobile, acidic herbicide. So it is easily moved and detected in groundwater. Zerovalent iron (ZVI) has been used for the reductive degradation of certain compounds through amination of nitro-substituted compounds and dechlorination of chloro-substituted compounds. In this study, we investigated the potential of ZVI for the oxidative degradation of dicamba in water. The degradation rate of dicamba by ZVI was more rapidly increased in pH 3.0 than pH 5.0 solution. The degradation percentage of dicamba was increased with increasing amount of ZVI from 0.05% to 1.0% (w/v) and reached above 90% within 3 hours of reaction. As a result of identification by GC-MS after derivatization with diazomethane, we obtained three degradation products of dicamba by ZVI. They were identified 4-hydroxy dicamba or 5-hydroxy dicamba, 4,5-dihydroxy dicamba and 3,6-dichloro-2-methoxyphenol. 4-Hydroxy dicamba or 5-hydroxy dicamba and 4,5-dihydroxy dicamba are hydroxylation products of dicamba. 3,6-dichloro-2-methoxyphenol is hydroxyl group substituted compound instead of carboxyl group in dicamba. We also confirmed the same degradation products of dicamba in the Fenton reaction which is one of oxidation processes using ferric sulfate and hydrogen peroxide. But we could not find out the dechlorinated degradation products of dicamba by ZVI.

**Key Words:** Zerovalent Iron, Fenton Reagent, Dicamba, Oxidative Degradation

### 서 론

다양한 화학구조를 가지고 있는 농약은 구조의 특성에 따라 물리·화학적 성질이 크게 다를 수 있다. 그 중 수용성이 큰 농약은 환경중에서 이동성이 크게 되어 수계에 유입될 가능성이 높아서 수생생태계에 미치는 영향이 크다고 할 수 있다.<sup>1)</sup> 특히 acidic herbicide는 수중의 pH에 따라서 ion 상태로 존재하므로 희석액으로 살포된 후에는 하천수나 지하수로 유입될 가능성이 높게 된다.<sup>2,3)</sup>

제초제 dicamba(3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid)는 phenoxy계로 1965년 Velsicol Chem. Corp. 에서 개발되었으며 우리나라에서는 1984년에 품목이 등록되어 주로 비농경지의 광엽잡초 방제에 많이 사용되고 있다.<sup>4,5)</sup> Dicamba는 pKa

값이 1.87이고 물에 대한 용해도가 4.5 g/L인 극성농약으로 가수분해와 산화적 분해에 안정하며 산과 알칼리의 조건에서도 비교적 안정한 화합물로 알려져 있다. Dicamba의 토양 중 주 대사산물은 토양 미생물의 대사작용에 의해 생성되는 3,6-dichlorosalicylic acid이며, 반감기는 약 14일로 알려져 있다.<sup>6)</sup> Dicamba는 물에 대한 용해도가 높기 때문에 토양에 살포된 후 관개나 빗물에 의한 이동성이 크다고 할 수 있다. 농경지에 살포된 dicamba는 살포 후 약 21%가 용탈되어 지하수로 유입되는 것으로 알려져 있는데, 1992년 미국 Geological Survey에서 45개 우물을 대상으로 dicamba의 검출빈도를 조사한 보고에 따르면 4% 이상에서 검출된 것으로 조사되었다.<sup>3,7)</sup>

Zerovalent iron(ZVI)은 환원제의 역할을 함으로써 지하수로 유입된 chlorinated 및 nitroaromatic compounds의 환원적인 분해에 효과적으로 이용되는 무기금속물질이다. 그 작용기작은 chlorinated compounds의 경우 Fe<sup>0</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 산화되면서 생성된 2개의 전자에 의해 H<sup>+</sup>와 Cl<sup>-</sup>이 치환되면

\*연락처:  
Tel: +82-53-950-5720 Fax: +82-53-953-7233  
E-mail: jekim@knu.ac.kr

서 dechlorination을 유발시키며 또한 생성된 2 mol의  $Fe^{2+}$ 가  $Fe^{3+}$ 로 산화되면서 생성된 2개의 전자에 의해 또 다시 dechlorination을 유발시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>8,9)</sup> 또한  $Fe^0$ 가 산화되면서 생성된 2개의 전자가 물분자의 환원을 매개하여 OH와  $H_2$ 를 생성시키는데 이때의  $H_2$ 도 chlorinated compounds의 dechlorination을 유발시킬 수 있다. 이러한 dechlorination 과정은 ZVI에 의한 주요 환원 반응기작으로 알려져 있는데, dechlorination 뿐만 아니라 hydroxy radical에 의한 화합물의 산화적 분해도 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 특히 Bergendahl 등과 Liao 등은 ZVI의 처리 시 반응 용액에 인위적으로 hydrogen peroxide( $H_2O_2$ )를 첨가하여  $Fe^0$ 가 산화되면서 생성된  $Fe^{2+}$ 와  $H_2O_2$ 가 Fenton 반응을 유도하여 화합물을 산화시킬 수 있는 것으로 보고하였다.<sup>11-13)</sup> Fenton 반응은  $Fe^{2+}$ 와  $H_2O_2$ 가 반응하여  $Fe^{3+}$ 로 산화되면서 생성되는 hydroxy radical의 높은 산화력을 이용한 산화 반응이다. 또한 인위적으로  $H_2O_2$ 를 첨가하지 않더라도 반응 수용액 중에 용존 산소가 일정 수준 이상으로 존재할 경우  $Fe^0$ 가 산화되면서 생긴 전자와 산소가 반응하여  $H_2O_2$ 가 자체적으로 생성되어 Fenton 반응을 유도한다고도 알려져 있다. Joo 등은 이러한 반응을 통하여 molinate가 keto-molinate로, benzoic acid가 *p*-hydroxybenzoic acid로 산화과정을 통해 분해되었음을 확인하였다.<sup>14-16)</sup>

본 연구는 수용해도가 높아 수질환경 특히 지하수에서의 검출 빈도가 높은 것으로 알려진 제초제 dicamba의 분해를 촉진하기 위한 연구의 일환으로서 이미 연구된 ZVI에 의한 환원적인 분해인 탈염소화와는 다른 분해경로인 산화적 분해와 그 분해산물의 구조를 밝히기 위하여 수행되었다.

## 재료 및 방법

### 약제 및 시약

제초제 dicamba(99.9%)의 표준품은 Sandoz Agro. Inc.에서 구입하였으며, 초순수에 용해시켜 냉장보관 하면서 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. ZVI는 powder electrolytic 형으로 Fisher Scientific Co.(U.S.A.)에서 구입하였고, Fenton reagent로는 ferric sulfate [ $Fe_2(SO_4)_3$ ]를 Sigma Chemical Co.(U.S.A.)에서, hydrogen peroxide( $H_2O_2$ )는 Junsei Chemical Co.(Japan)에서 구입하여 사용하였다. Dicamba 및 그의 분해 산물은 GC-MS로 분석하였으며, methylation을 위한 diazomethane( $CH_2N_2$ )의 제조를 위한 시약인 *N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluenesulfonamide 및 diethylene glycol monoethyl ether(Carbitol)는 Sigma Chemical Co.(U.S.A.)에서 구입하여 사용하였다. Diethyl ether와 potassium hydroxide는 Junsei Chemical Co.(Japan)에서 구입하여 사용하였다.

### 반응액의 pH가 dicamba의 분해에 미치는 영향

pH 3.0 및 5.0의 citrate-pyrophosphate buffer solution

50 mL에 dicamba를 100 mg/L 수준으로 용해시켜 ZVI를 0.05%(w/v) 수준으로 처리하였다. Dicamba를 처리하지 않은 시료를 대조구로 두어 orbital shaker에서 200 rpm으로 180분 동안 반응 시키면서 각각의 시간별로 시료액을 일정량 취한 다음 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과하여 그 여과액을 HPLC-UV(HP-1100)로 분석하였다. Column은 Zorbax XDB-Phenyl 150 mm(L) x 4.6 mm(i.d.)를 사용하였으며 mobile phase로는 acetonitrile:water:acetic acid (20:79:1, v/v/v)를 사용하였다.

### ZVI의 처리량에 따른 dicamba의 분해

pH 5.0의 citrate-pyrophosphate buffer solution 50 mL에 dicamba를 100 mg/L 수준으로 용해시킨 다음 ZVI의 처리량을 0.05, 0.1, 0.5, 1.0%(w/v) 수준으로 각각 다르게 처리하여 반응시킨 후 dicamba의 분해정도를 HPLC로 분석하였다.

### Fenton reagent에 의한 dicamba의 분해

pH 3.0의 citrate-pyrophosphate buffer solution 50 mL에 dicamba를 100 mg/L 수준으로 용해시키고 ferric sulfate를 4.0 mM,  $H_2O_2$ 를 0.2 M 수준으로 처리하였다. Dicamba를 처리하지 않은 시료를 대조구로 두어 orbital shaker에서 200 rpm으로 600분 동안 반응시키면서 각각의 시간별로 시료액을 일정량 취한 다음 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과하여 그 여과액을 HPLC로 분석하였다.

### Dicamba의 분해산물 동정

ZVI 및 Fenton reagent에 의한 dicamba의 분해산물을 조사하기 위하여 pH 3.0의 citrate-pyrophosphate buffer solution 50 mL에 dicamba를 100 mg/L 수준으로 용해시켜 ZVI의 경우 처리량을 0.1%(w/v) 수준으로, Fenton 반응의 경우 ferric sulfate는 4.0 mM,  $H_2O_2$ 는 0.2 M 수준으로 처리하여 orbital shaker에서 200 rpm으로 반응시켰다. ZVI 처리의 경우 반응 시간을 60분, Fenton 반응의 경우 360분으로 각각 반응시킨 다음 반응액을 일정량 취하여 0.45  $\mu$ m membrane filter로 여과하였다. 여과액을 *n*-hexane, ethyl acetate, dichloromethane 20 mL로 순차적으로 분배하여 탈수 및 농축, 건조한 후 diazomethane 유도체화 과정을 거쳐 GC-MS를 이용하여 분해산물을 분석 하였다. Diazomethane 유도체화 과정을 위하여 diethyl ether 용액에 *N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluenesulfonamide, diethylene glycol monoethyl ether(Carbitol) 그리고 potassium hydroxide를 30분간 반응시켜 최종적으로 diazomethane을 제조하였다. 제조된 diazomethane을 dicamba 및 그 분해산물과 반응시켜 methylation시킨 다음 이를 GC-MS로 분석하였다. GC-MS의 기기분석 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. GC-MS conditions for the analysis of dicamba and its degradation products

Model	HP-6890 series
Detector	HP-5973 mass selective detector
Column	60 m (L) × 0.25 mm (i.d.) DB-5 MS capillary column
Injection port temp.	250°C
Column temp.	60°C (1 min, hold) → 280°C (5°C/min, 10 min, hold)
Electron impact	100 eV
Acquisition	40 - 400 m/z
Mode	Scan mode

## 결과 및 고찰

### ZVI에 의한 dicamba의 분해

100 mg/L의 dicamba 용액에 ZVI를 0.05%(w/v) 수준으로 처리하여 반응액의 pH에 따른 분해 경향을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. Dicamba의 분해속도는 pH 3.0의 조건에서 3시간 후 대부분이 분해되었으며 pH 5.0 조건에서도 3시간 후 90% 정도 분해되었다. pH가 낮을수록 분해속도는 빠른 것으로 나타났다. 이렇게 낮은 pH 조건에서의 빠른 반응은 pH가 낮은 조건에서  $Fe^0$ 가  $Fe^{2+}$ 로 산화되기에 더 적합한 조건으로서 산화시 용액내의  $H^+$ 가 임시 전자수용체로 작용할 수 있었기 때문으로 생각된다.

pH 5.0 조건에서 ZVI의 처리량을 각각 0.05, 0.1, 0.5, 1.0%(w/v) 처리하였을 경우 3시간 동안 반응을 한 결과는 Fig. 2와 같다. ZVI 처리량의 증가에 따라 반응 30분 후의 분해율은 각각 37.1, 64.2, 93.5 및 96.2%로 dicamba의 분해 효율이 증가 되었다. ZVI의 처리량이 증가 할수록 dicamba의 분해율이 증가하는 것은 ZVI의 이온화량이 증가되어 전자방출량이 증가되었기 때문으로 사료된다. 그러나 1.0% ZVI 처리구에서 dicamba의 분해 효율이 가장 우수 하였으나 전체적인 반응 시간을 통하여 0.5와 1.0% 처리구 사이에는 반응 효율의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 즉 처리량을 증가시켰는데도 반응효율의 향상은 없었다. 이는 반응 후 용액의 pH가 증가하여 반응 3시간 후의 반응용액의 최종 pH는 0.05, 0.1, 0.5 및 1.0%(w/v) 처리구에서 각각 5.2, 5.5, 6.5 및 8.5로 나타나서 반응액의 pH증가는  $Fe^0$ 가 용존된 산소 혹은  $H_2O$ 와 반응함으로써 Fe가 산화적으로 분해될 수도 있기 때문으로 추측된다. 따라서 반응 후의 pH는 분해 효율에 영향을 미치지 때문에 일정량 이상을 처리하여도 분해는 더 많이 일어나지 않는 것으로 사료된다. 이러한 경향은 Gibb 및 Ghauch 등의 연구에서도 ZVI를 1-10%(w/v)까지 처리하였을 경우 가장 낮은 처리량인 1.0%의 처리구에서 dicamba의 분해효율이 최대로 나타난 것이 반응 후의 pH 변화가 가장 많은 처리량인 10% 보다 적었기 때문이라는 결과와 일치함을 보여주고 있다.<sup>17,18)</sup>

### ZVI 및 Fenton reagent에 의한 dicamba의 분해산물

ZVI처리에 의하여 dicamba는 반응시간이 경과함에 따

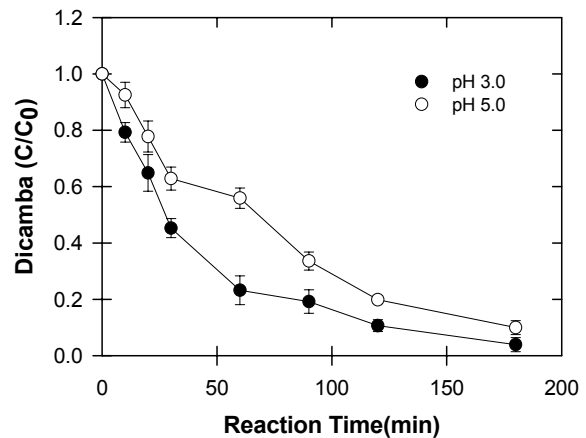


Fig. 1. Degradation of dicamba by 0.05% (w/v) ZVI treatment at different pH.

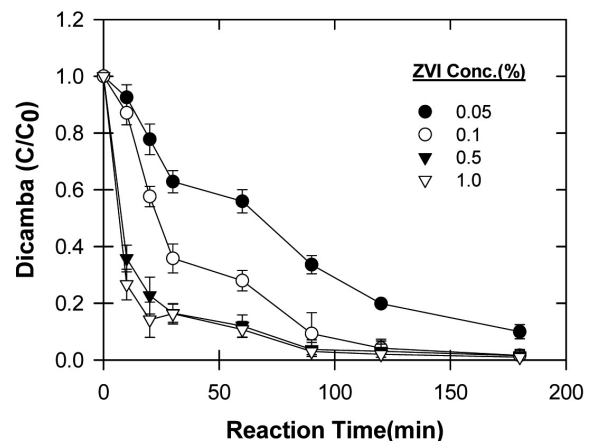


Fig. 2. Effect of treated amount (w/v) of ZVI on the degradation of dicamba.

라 점차로 분해되면서 새로운 분해생성물이 HPLC chromatogram에서 unknown peak로 나타났다. Dicamba를 처리하지 않은 대조구와 ZVI를 0.1% 처리한 시험구를 비교하였을 때 반응 30분 후에 dicamba 64.2%가 분해되었고 Fig. 3에서 보는 바와 같이 새로 생성된 두개의 peak를 확인하였다. Unknown product A, B의 peak area의 최대값을 기준으로 했을 때 반응 시간이 지남에 따라 분해생성물은 생성 후 시간이 경과함에 따라 다시 감소하였으며, 처리량이 증가할수록 최대값

을 가지는 반응 시간은 빨라졌다.

Fenton reagent로 ferric sulfate 4 mM 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.2 M을 처리하여 360분 동안 반응시켰을 때의 dicamba의 분해 정도와 생성된 분해산물이 Fig. 4와 같다. Fenton reagent에 의한 dicamba의 분해 정도와 분해산물은 ZVI에 의해 생성된 분해산물과 동일함을 HPLC를 통하여 확인하였고 반응성의 차이는 보이거나 product A, B가 생성된 후 다시 감소하는 것도 확인 할 수 있었다. 이는 반응 용액 중에 산소가 존재할 때 전자와 산소가 hydrogen peroxide를 생성하여 ZVI에 의한 radical의 산화반응이 일어나기 때문인 것으로 추측된다.

### Dicamba 분해산물 동정

ZVI에 의해 생성되는 dicamba의 분해 산물을 분석하기 위하여 반응 여과액을 *n*-hexane, ethyl acetate, dichloromethane의 세 가지 용매로 순차적으로 추출하여 농축 건조 후 diazomethane 유도체화 과정을 거쳐 GC-MS로 분석하였다.<sup>19,20)</sup>

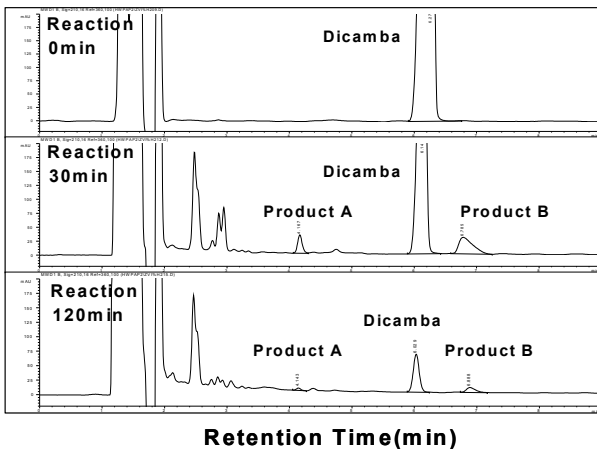


Fig. 3. HPLC chromatograms of dicamba and its degradation product by ZVI.

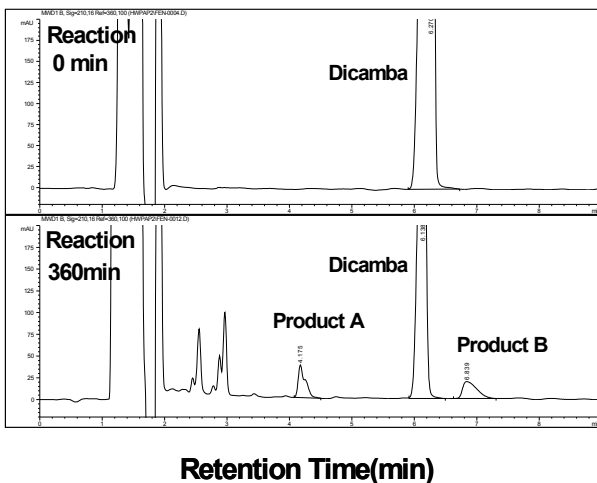
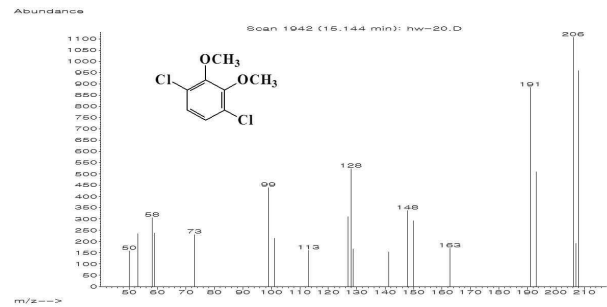
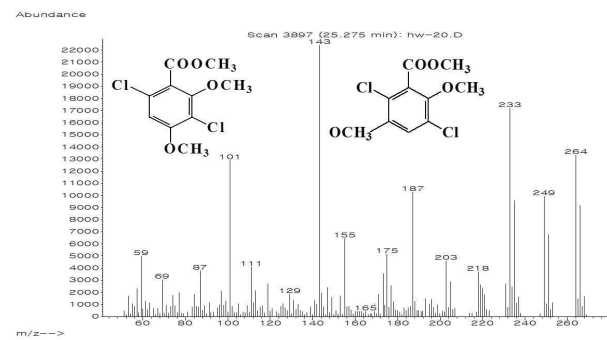


Fig. 4. HPLC chromatogram of dicamba and its degradation products by Fenton reagent.

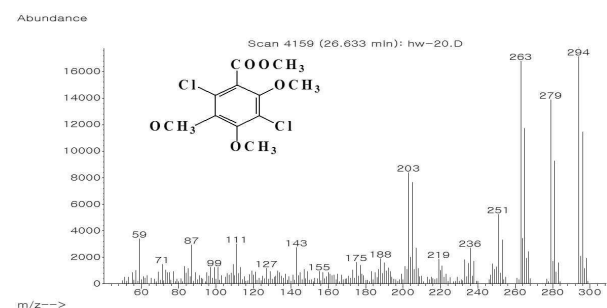
생성된 분해산물들은 dicamba 구조내의 잔기가 없는 부분에 hydroxylation된 형태인 4-hydroxy dicamba 혹은 5-hydroxy dicamba와 4,5-dihydroxy dicamba 그리고 구조내의 carboxyl기가 hydroxyl기로 전환된 형태인 3,6-dichloro-2-methoxyphenol 등의 compound를 확인하였다. 하지만 dechlorination된 분해산물은 확인하지 못하였다. Mass spectrum상에 나타난 물질은 Fig. 5에 나타난 것처럼 methylation 과정을 거친 compound들이다. 이러한 대사산물이 생성된 것은 Joo 등이 제시한 ZVI에 의해 제초제



A) 3,6-dichloro-1,2-dimethoxybenzene (m/z = 206)



B) 3,6-dichloro-2,4-dimethoxybenzoic acid methyl ester or 3,6-dichloro-2,5-dimethoxybenzoic acid methyl ester (m/z = 264)



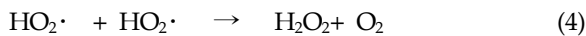
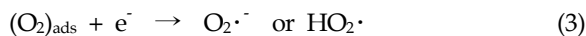
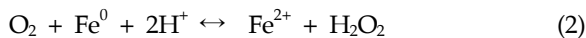
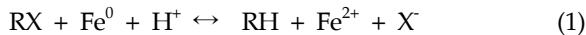
C) 3,6-dichloro-2,4,5-trimethoxybenzoic acid methyl ester (m/z = 294)

Fig. 5. Mass spectrums of degradation products of dicamba by ZVI and Fenton reagent.

molinate가 산화되어 keto-molinate로 전환 된 결과와 유사한 반응 mechanism에 의한 것으로 추측된다. 또한 Joo 등은 역시 ZVI에 의해 benzoic acid가 *p*-hydroxybenzoic acid로 전환된다고 한 것보다 유사한 것으로 나타났다.<sup>15,21)</sup>

Ferric sulfate를 처리한 실험에서도 ZVI에 의한 대사산물과 동일한 분자량과 fragmentation을 가지는 대사산물을 확인할 수 있었다. 이것은 ZVI에 의해서도 산화 반응이 일어날 수 있음을 뒷받침 해주는 결과라고 생각된다.

ZVI에 의해 주로 일어나는 반응 기작은 환원에 의한 dechlorination 혹은 nitro기가 amino기로 환원되는 것으로 알려져 있지만 반응 용액중에 산소가 존재하는 조건에서는 산화 반응이 선행되는 것으로 추측된다. 반응식 (1)과 같이 Fe<sup>0</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 산화되면서 생성되는 전자에 의해 dehalogenation되지만 전자가 산소와 반응하는 (2)와 같은 반응이 일어나면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 생성되어 Fe<sup>2+</sup>와 Fenton 반응과 유사한 radical에 의한 산화 반응이 일어난다. 본 실험에서 얻은 결과는 ZVI에 의한 환원과 산화 반응 사이에서 산화 반응이 선행되었음을 추측할 수 있고 이것은 전자와 halogenated compound, 전자와 산소와의 반응 경쟁에서 산소와의 반응이 선행되어 일어난 결과임을 추측해 볼 수 있다. 또한 반응 중에 소모되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 (3)과 (4)와 같은 과정에 의해 연속적으로 생성됨을 추측할 수 있다.<sup>15,21)</sup>



GC-MS 분석결과를 토대로 하여 ZVI에 의한 dicamba의 산화적 분해 경로를 Fig. 6에 제시하였다.

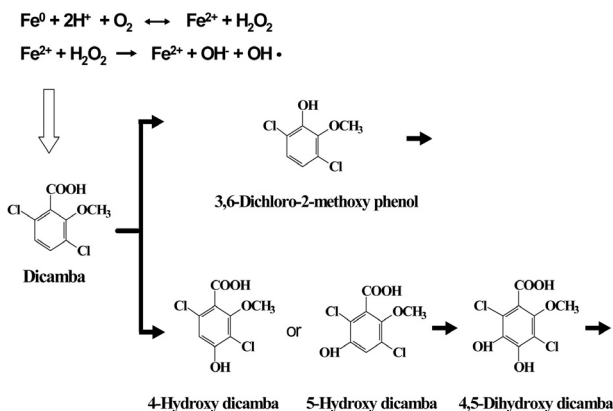


Fig. 6. Proposed oxidative degradation pathway of dicamba by ZVI under aerobic condition.

## 요 약

물에 대한 용해도가 높아 수질오염을 시킬 가능성이 있는 제초제 dicamba를 분해시키기 위하여 zerovalent iron 및 Fenton reagent를 처리하여 분해되는 정도와 분해산물을 동정하였다. ZVI에 의한 dicamba의 분해 반응속도는 pH 3.0 이 pH 5.0 조건보다 빠르게 진행되었으며 처리된 ZVI의 양이 0.05%에서 1.0% (w/v)로 증가됨에 따라 분해율이 증가되어 반응 3시간 이내에 90% 이상이 분해되었다. 그러나 ZVI의 처리량이 증가됨에 따라 반응후 용액의 pH 상승으로 인하여 dicamba의 분해효율은 증가되지 않았다. ZVI 처리에 의해 생성된 dicamba의 분해 산물을 diazomethane 유도체화 과정을 거쳐 GC-MS로 분석한 결과 dicamba 구조내의 잔기가 없는 부분에 hydroxylation된 형태인 4-hydroxy dicamba 혹은 5-hydroxy dicamba, 4,5-dihydroxy dicamba 그리고 dicamba 구조내의 carboxyl기가 hydroxyl기로 전환된 형태인 3,6-dichloro-2-methoxyphenol로 예상되는 compound를 확인하였다. 이러한 반응산물은 ferric sulfate를 이용한 Fenton 반응에서 조사된 dicamba의 분해 산물과 동일한 것으로 확인되었다. 그러나 ZVI에 의한 dicamba의 탈염소화 분해산물은 확인되지 않았다. 따라서 호기적 조건 하에서 ZVI 처리에 의해 유도되는 제초제 dicamba의 주된 분해 경로는 환원반응보다는 반응용액 중에 존재하는 O<sub>2</sub>와 Fe<sup>0</sup>의 산화에 의해 생성된 Fe<sup>2+</sup> 사이의 Fenton 반응과 같은 산화반응인 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. McBride, Murray B. (1994), Environmental Chemistry of Soild, Oxford University Press Inc. New York, U.S.A. p.342-390.
2. Wells, Martha J.M. and Yu, Lan Zhou (2000) Solid- phase extraction of acidic herbicides, *Journal of Chromatography A*, 885, 237-250.
3. Milligan, Peter W. and Haggblom, Max M. (1999) Biodegradation and biotransformation of dicamba under different reducing conditions, *Environ. Sci. Technol.* 33, 1224-1229.
4. Jeong, Y-H, Kim, J-E., Kim, J-H., Lee, Y-D., Lim, C-H. and Hur, J-H. (2004), New Pesticides, Sigma Press, Seoul, Korea, p.231.
5. Korea Crop Protection Association (2007) Pesticide Application Manual, Seoul, Korea, p.637.
6. Taylor & Francis Group (2006) Handbook of Physical-Chemical properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, CRC Press, U.S.A., p.3530-3533.
7. Carrizosa, M.J., Koskinen, W.C., Hermosin, M.C. and

- Cornejo, J. (2001), Dicamba adsorption-desorption on organoclays, *Applied Clay Science* 18, 223-231.
8. Matheson, L.J. and Tratnyek. P.G. (1994) Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 28(12), 2045-2053.
  9. Kim, J-S., Shea, Patrick J., Yang, Jae E. and Kim, J-E. (2007) Halide salts accelerate degradation of high explosives by zerovalent iron, *Environmental Pollution* 147(3), 634-641.
  10. Kim, D-H., Choi, C-L., Kim, T-H., Park, M. and Kim, J-E. (2007) Degradation patterns of organophosphorus insecticide, chlorpyrifis by functionalized zerovalent iron, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 50(4), 321-326.
  11. Bergendahl, John A. and Thies, Timothy P. (2004), Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron, *Water Research*, 38, 327-334.
  12. Liao, Chih-Hsing, Kang, Shyn-Fang and Hsn, Yu-Wei (2003) Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, oranic matter and hydrogen peroxide, *Water Research*, 37, 4109-4118.
  13. Oh, Seok-Young, Chiu, Pei C., Lim, Byung J. and Cha, Daniel K. (2003) Enhancing Fenton oxidation of TNT and RDX through pretreatment with zero-valent iron, *Water Research*, 37, 4275-4283.
  14. Park, J-W., Lee, S-E., Rhee, I-K., Kim, J-E. (2002) Transformation of the fungicide chlorothalonil by Fenton, *J. Agric. Food Chem.* 50, 7570-7575.
  15. Joo, Sung Hee, Feitz, Andrew J. and Waite, T. David (2004) Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 38, 2242-2247.
  16. Chu, W. and Wong, C.C. (2003) The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiation, *Water Reserch*, 38, 1037-1043.
  17. Gibb, C., Satapanajaru, T., Comfort, S.D. and Shea, P.J. (2004) Remediating dicamba-contaminated water with zerovalent iron, *Chemosphere*, 54, 841-848.
  18. Ghauch, Antoine (2001) Degradation of benomyl, picloram and dicamba in a conical apparatus by zero-valent iron powder, *Chemosphere*, 43, 1109-1117.
  19. Oh, K-S., Oh, B-Y., Park, S-S., Ihm, Y-B., Kyung, K-S. and Lee, J-K. (2000) Degradation of the herbicide dicamba under sunlight and in soil, *The Korean Journal of Pesticide Science*, 4(3), 7-14.
  20. Vink, M. and van der Poll, J.M. (1996) Gas chromatographic determination of acid herbicides in surface water samples with electron-capture detection and mass spectrometric confirmation, *Journal of Chromatography A*, 733, 361-366.
  21. Joo, Sung Hee, Feitz, Andrew J., Sedlak, David L. and Waite, T. David (2005) Quantification of the oxidizing capacity of nanoparticulate zero-valent iron, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1263-1268.
-